

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149244

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

G11B 5/708

G11B 5/706

G11B 5/714

(21)Application number : 10-323782

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1998

(72)Inventor : AONUMA MASASHI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating type magnetic recording medium low in noise and excellent in travelling durability, and suitable for a system mounting a high sensitivity head, and suppressed in decrease in output as much as possible.

SOLUTION: This magnetic recording medium is produced by successively forming a nonmagnetic layer essentially comprising an inorg. nonmagnetic powder and binder resin and a magnetic layer essentially comprising a ferromagnetic metal powder and binder resin in this order on a supporting body. The ferromagnetic metal powder above described essentially comprises Fe and Co, and the average major axial length in the layer is 0.05 to 0.13 μm . The magnetic layer contains a nonmagnetic powder having 0.02 to 0.20 μm average major axial length in the layer 0.1 to <25 pts.wt. to 100 pts.wt. of the ferromagnetic metal powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the magnetic-recording medium by which the magnetic layer which makes a subject the non-magnetic layer, the ferromagnetic metal powder, and binder resin which make a subject minerals nonmagnetic powder and a binder resin is formed in this order on the base material The aforementioned ferromagnetic metal powder makes Fe and Co a subject, and the average major-axis length in a layer is 0.05–0.13 micrometers, and the nonmagnetic powder whose average major-axis length in a layer of the aforementioned magnetic layer is 0.02–0.20 micrometers — the aforementioned ferromagnetic metal-powder 100 weight section — receiving — more than the 0.1 weight sections — under 25 weight sections **** — the magnetic-recording medium characterized by things

[Claim 2] The aforementioned minerals nonmagnetic powder contained in the aforementioned non-magnetic layer is a magnetic-recording medium according to claim 1 characterized by the average major-axis length in a layer being 0.02–0.20 micrometers.

[Claim 3] The magnetic-recording medium according to claim 1 or 2 characterized by being at least one sort as which the aforementioned nonmagnetic powder contained in the aforementioned magnetic layer is chosen from alpha-Fe₂O₃, an oxy-iron hydroxide, and TiO₂.

[Claim 4] The aforementioned nonmagnetic powder and the aforementioned minerals nonmagnetic powder are a magnetic-recording medium given in any 1 term of the claims 1–3 characterized by being at least one sort chosen from alpha-Fe₂O₃, an oxy-iron hydroxide, and TiO₂, and including the same kind in a magnetic layer and a non-magnetic layer at least.

[Claim 5] The coercive force (H_c) of the aforementioned magnetic layer is a magnetic-recording medium given in any 1 term of the claims 1–4 characterized by being 1800 – 3500 oersted, and for the residual magnetic flux density (B_r) of this magnetic layer being 1500–4000 gauss, and the thickness of this magnetic layer being 0.02–1.0 micrometers.

[Claim 6] A magnetic-recording medium given in any 1 term of the claims 1–5 characterized by the longitudinal-plane-of-symmetry average surface roughness of the aforementioned magnetic layer being 0.5–3nm.

[Translation done.]

磁気記録媒体

特開2000-149244

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-149244

(P2000-149244A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 1 1 B	5/708	G 1 1 B	5 D 0 0 6
	5/706		
	5/714		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平10-323782	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成10年11月13日 (1998. 11. 13)	(72) 発明者	青沼 政志 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100073874 弁理士 萩野 平 (外4名)
		Fターム(参考)	5D006 BA05 BA08 BA10 BA19 CA01 FA02 FA05 FA09

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高感度ヘッドを搭載したシステムに適した低ノイズでかつ出力の低減を極力抑え、且つ走行耐久性に優れた塗布型磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 支持体上に無機質非磁性粉末および結合剤樹脂を主体とする非磁性層並びに強磁性金属粉末および結合剤樹脂を主体とする磁性層がこの順で形成されている磁気記録媒体において、前記強磁性金属粉末はFeおよびCoを主体とし、かつ層内平均長軸長が0.05～0.13 μmであり、かつ前記磁性層は層内平均長軸長が0.02～0.20 μmの非磁性粉末を前記強磁性金属粉末100重量部に対し、0.1重量部以上25重量部未満含むことを特徴とする磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に無機質非磁性粉末および結合剤樹脂を主体とする非磁性層並びに強磁性金属粉末および結合剤樹脂を主体とする磁性層がこの順で形成されている磁気記録媒体において、前記強磁性金属粉末はFeおよびCoを主体とし、かつ層内平均長軸長が0.05～0.13 μ mであり、かつ前記磁性層は層内平均長軸長が0.02～0.20 μ mの非磁性粉末を前記強磁性金属粉末100重量部に対し、0.1重量部以上25重量部未満含むことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記非磁性層に含まれる前記無機質非磁性粉末は層内平均長軸長が0.02～0.20 μ mであることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記磁性層に含まれる前記非磁性粉末が α -Fe₂O₃、オキシ水酸化鉄およびTiO₂から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記非磁性粉末及び前記無機質非磁性粉末は、 α -Fe₂O₃、オキシ水酸化鉄およびTiO₂から選ばれる少なくとも1種であり、かつ磁性層および非磁性層に少なくとも同一種を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記磁性層の抗磁力(H_c)は1800～3500エルステッドであり、該磁性層の残留磁束密度(B_r)は1500～4000ガウスであり、該磁性層の厚みが0.02～1.0 μ mであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 前記磁性層の中心面平均表面粗さが0.5～3nmであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気記録媒体、特にデジタル信号を高密度で記録再生する塗布型磁気記録媒体に関するものであり、特に低ノイズ媒体を必要とするシステムに適した磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスク等として広く用いられている。磁気記録媒体は年々高密度化され記録波長が短くなっており、記録方式もアナログ方式からデジタル方式まで検討されている。

【0003】この高密度化の要求に対して、磁性層に金属薄膜を用いた磁気記録媒体が検討されているが、生産性、腐食性等の実用信頼性の点で強磁性粉末を結合剤中に分散して、支持体に塗布したいわゆる塗布型の磁気記録媒体が優れる。しかしながら、金属薄膜に対して塗布型媒体は磁性物の充填度が低いために電磁変換特性が劣る。

【0004】塗布型磁気記録媒体としては、強磁性酸化

鉄、Co変性強磁性酸化鉄、CrO₂、強磁性合金粉末等を結合剤中に分散した磁性層を支持体に塗設したものが広く用いられる。塗布型磁気記録媒体の電磁変換特性の向上には、強磁性粉末の磁気特性の改良、表面の平滑化などがあり、種々の方法が提案されているが、高密度化に対しては十分なものではない。また、近年、高密度化と共に記録波長が短くなる傾向にあり、磁性層の厚さが厚いと出力が低下する記録時の自己減磁損失、再生時の厚み損失の問題が大きくなっており、極薄層の塗布型磁気記録媒体も提案されている。

【0005】また、近年Hi-8や民生用デジタルVCRでは金属薄膜を蒸着したテープ、いわゆるME(metal evaporated)テープが実用化されてきており、合金粉末テープいわゆるMP(metal particulate)テープとMEテープとの両者が使用されるシステムが実用化されてきている。特に、1994年にフォーマットが規定された、DVCではHi-8MEより更に性能が高いMEがサブリファレンスとして、設定されている。

【0006】DVCシステムでMEテープと共存させるためには、MPもME同様、磁性層を薄層化して高出力化を図らねばならない。MEテープに匹敵するMPテープは強磁性金属粉末の組成面から種々提案されている。例えば、特開平6-236539号公報にはFe、Al、およびSmとNdとYとPrとからなる群より選択される1種以上の希土類元素を含有する強磁性金属粉末で結晶子サイズが120Åであって、膜厚0.5 μ m未満として形成した磁性層とその下に非磁性層を設けた磁気記録媒体を開示し、高周波数帯域での良好な電磁変換特性及びノイズのない、デジタル記録媒体として良好な構成の磁気記録媒体を提供するとしている。

【0007】一方、強磁性金属粉末の形状、磁性層の磁気特性を特定することにより上記目的を達成しようとした発明として、特開平4-330623号公報等に記載のものが挙げられる。この公報は、重層構成の磁性層を有した磁気記録媒体において最外層の磁性層の抗磁力が1700～2200エルステッド、飽和磁束密度が3000～4500ガウスであり、かつ最外層に含まれる強磁性金属粉末は平均長軸長が0.25 μ m以下で結晶子サイズが200Å以下であって、該最外層以外の磁性層に含まれる磁性粉が350Å以下の酸化鉄である磁気記録媒体を開示し、電磁変換特性が高く、ドロップアウトの少ない、しかも走行耐久性に優れた磁気記録媒体を提供するとしている。

【0008】また、磁性層の薄層化に伴う光透過性の低減化と薄層化によるオーバーライト特性の改善との両立の観点から磁性層の下に非磁性層を設けた磁気記録媒体も開示されている。例えば、特開平5-274651号公報には磁性層の下に大きさの異なる2種以上の非磁性粉末を含有する非磁性層を少なくとも1層有し、該非磁性粉末の結晶子サイズは0より大きく700Å以下で、

強磁性粉末の平均長軸長が0.25 μ m未満である磁気記録媒体を開示し、高域特性に優れ、オーバーライト特性の良好な光透過性にも優れた磁気記録媒体を提供している。

【0009】また、特開平6-60362号公報には、非磁性層としてAl化合物によって被覆されている針状 α -Fe₂O₃粒子からなる非磁性粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物を開示し、該針状 α -Fe₂O₃粒子は平均長軸長0.05~0.25 μ m、平均短軸長0.010~0.035 μ m、粒度分布が幾何標準偏差で1.40以下及び軸比2~20である磁気記録媒体を開示し、表面平滑性と強度とが優れ、光透過性が小さく、平滑で厚みむらのない薄膜の磁性層を有した磁気記録媒体を提供している。

【0010】ところで、上述のように薄層の磁性層でかつ表面平滑性を確保することにより特に高域特性を確保しよとすると走行耐久性が劣化することは周知であり、電磁変換特性と走行耐久性が両立するように磁気記録媒体を改善しようとすることは常に望まれている課題である。一方、従来、電磁誘導を動作原理とする磁気ヘッド（誘導型磁気ヘッド）が用いられ普及している。だが更に高密度記録再生領域で使用するには限界が見え始めている。すなわち、大きな再生出力を得るためには再生ヘッドのコイル巻数を多くする必要があるがインダクタンスが増加し高周波での抵抗が増加し結果として再生出力が低下する。

【0011】この問題に対処するために、最近高密度記録及び高出力を得るため再生ヘッドに磁気抵抗効果を利用した高感度のMRヘッド、GMRヘッドの採用及び検討が進められ、高いS/Nを得るシステムが開発されている。HDDはMRヘッドを使用することが前提となっているだけでなく、磁気テープシステムでもMRヘッドを使用したシステムが開発されている。例えば、DLT型、3480、3490、3590である。MRヘッドを使用したシステムにおいては、システムに起因するノイズ（以下、「システムノイズ」という）を大幅に低減できるので、媒体自体に起因するノイズ（以下、「媒体ノイズ」という）がシステムのS/Nを支配することが知られている。従って、システムのS/Nを向上させるため磁気記録媒体は、媒体ノイズの低ノイズ化を図ることが重要になってくると考えられる。

【0012】MRヘッドを使用したシステムでは、低ノイズ化と共に走行耐久性と適度なヘッドクリーニング効果によるヘッド汚れ防止を両立させることが必要である。例えば、低ノイズ化に関しては、以下の文献に開示がある。例えば、H.N.Bertramは γ -Fe₂O₃に α -Fe₂O₃を混合することで充填率を変化させ、充填度の低下にともないAC消磁ノイズが減少することを報告している(IEEE Trans. Magn. Vol 22,460(1986))。N.Nagai et al.は粒子サイズが異なる強磁性金属粉に長軸長0.15 μ mの α -Fe₂O₃を混合して、粒子間相互作用とAC消磁ノイズ、DC消磁ノイズを測定している(IEEE Trans. Magn. Vol 34, 1669(1998))。即ち、長軸長0.1 μ mの強磁性金属粉に長軸長0.15 μ mの α -Fe₂O₃を混合した場合、長軸長0.25 μ mの強磁性金属粉末を使用した場合よりも近傍ノイズの低下量が大きいことを報告している。

【0013】しかしながら、磁気記録媒体の媒体ノイズの低ノイズ化とMRヘッドを使用するシステムにおける走行耐久性の両立の条件は見出せないでいた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は高感度ヘッドを搭載したシステムに適した低ノイズでかつ出力の低減を極力抑え、且つ走行耐久性に優れた塗布型磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、支持体上に無機質非磁性粉末および結合剤樹脂を主体とする非磁性層並びに強磁性金属粉末および結合剤樹脂を主体とする磁性層がこの順で形成されている磁気記録媒体において、前記強磁性金属粉末はFeおよびCoを主体とし、かつ層内平均長軸長が0.05~0.13 μ mであり、かつ前記磁性層は層内平均長軸長が0.02~0.20 μ mの非磁性粉末を前記強磁性金属粉末100重量部に対し、0.1重量部以上25重量部未満含むことを特徴とする磁気記録媒体により達成できる。

【0016】本発明の好ましい態様は以下の通りである。

1. 前記非磁性層に含まれる前記無機質非磁性粉末は、層内平均長軸長が0.02~0.20 μ mであることを特徴とする磁気記録媒体。

2. 前記磁性層に含まれる前記非磁性粉末が α -Fe₂O₃、オキシ水酸化鉄およびTiO₂から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする磁気記録媒体。

【0017】3. 前記非磁性粉末及び前記無機質非磁性粉末は、 α -Fe₂O₃、オキシ水酸化鉄およびTiO₂から選ばれる少なくとも1種であり、かつ磁性層および非磁性層に少なくとも同一種を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

4. 前記磁性層の抗磁力(H_c)は1800~3500エルステッドであり、該磁性層の残留磁束密度(B_r)は1500~4000ガウスであり、該磁性層の厚みが0.02~1.0 μ mであることを特徴とする磁気記録媒体。

【0018】5. 前記磁性層の中心面平均表面粗さが0.5~3nmであることを特徴とする磁気記録媒体。

【0019】本発明は磁性層を無機質非磁性粉末を含む非磁性層上に設ける構成で、磁性層に含む強磁性金属粉末の組成・形状・サイズを特定すると共に同磁性層に含む非磁性粉末の形状・サイズ・量を特定したことを特徴とし、好ましくは、非磁性層の無機質非磁性粉末および

磁性層の非磁性粉末の各々の素材・形状・サイズを特定するものである。

【0020】本発明の構成とすることで、媒体ノイズが小さく優れた走行耐久性と適度なヘッドクリーニング効果を併せ持つ磁気記録媒体を得ることができることを見いだしたものである。本発明は磁性層に非磁性粉末を含有させるときに、強磁性金属粉末の凝集が抑制されて独立して分散し、かつ強磁性金属粉末の配向を良好にし得る量をできるだけ少なく特定することにより、磁化の減少にともなう出力低下を極力抑制すると共にノイズの低減化を図ったものである。

【0021】磁性層に非磁性粉末を混合する割合は、好適に使用されるMRヘッドの特性との関連で決めることが好ましいが、強磁性金属粉末100重量部に対し0.1重量部以上25重量部未満から選定される。0.1重量部未満では、添加の効果が得られない。また25重量部以上では、出力の低減が大きくなってしまい、理由は明確でないが、添加量は、飽和磁化(σ_s)の大きいほど多く加えても、本発明の効果が大きく、逆に σ_s が小さいほど、添加量が少なくても本発明の効果が大きい傾向にあった。

【0022】使用される非磁性粉末は、その平均長軸長が0.02~0.20 μm であることが必要であり、その形態が強磁性金属粉末および非磁性層の無機質非磁性粉末と近似乃至類似していることが好ましい。これは、その類似性が非磁性粉末と強磁性金属粉末が磁性層内で更に一様に分散され上記強磁性金属粉末の独立性を高めると共に磁性層の表面性向上と共に強磁性金属粉末の配向性（特に面内成分）の良化に寄与するため、出力を高めかつノイズの低減効果を高めるものと考えられる。

【0023】また、本発明を見出す過程で非磁性層の無機質非磁性粉末が磁性層へ入り込んだ磁気記録媒体断面を観察し、そのような磁気記録媒体はノイズが低下するという知見を得ているが、上記効果は、非磁性層から磁性層へ移動した無機質非磁性粉末においても同様であると考えられ、非磁性層の無機質非磁性粉末を上記のように選定することは、所望の磁気記録媒体を設計する上で有用である。

【0024】また、非磁性粉末として、例えば、研磨性、伝導性等の機能を有した機能性粒子を適宜選択することにより、一般的に磁性層に添加される研磨剤やカーボンブラックを削減乃至無添加とすることができるので好ましい。尚、本発明において、磁性層に使用する上記形状・サイズが特定された非磁性粉末との呼称は、上記形状・サイズを満足しない研磨剤及びカーボンブラックと呼称されるものは含まない。ただし、従来から研磨剤として使用されているものであっても上記本発明の非磁性粉末のように形状・サイズが特定されたものであれば、本発明の非磁性粉末と呼称する。

【0025】本発明は、非磁性層の無機質非磁性粉末お

よび磁性層の非磁性粉末として、同じ種類でかつサイズが0.02~0.20 μm の無機質非磁性粉末を用いると共に強磁性金属粉末として高性能な強磁性金属粉末を用い、薄層磁性層を形成することで、出力を確保すると共にノイズの低減を良好に図ることができ、従来にない優れたCN比と走行耐久性、ヘッド汚れ防止を両立する磁気記録媒体を得ることができた。

【0026】本発明において、磁性層に含有される強磁性金属粉末および非磁性粉末並びに非磁性層に含有される無機質非磁性粉末において、「平均長軸長」との言及は、各々の粒子に短軸および長軸が存在することを示すものである。従って、本発明に使用する上記各々の粒子形状は、針状比（長軸長/短軸長）が1より十分に大きい形状をしている。該形状は、針状、紡錘状等が好ましい。尚、本発明においては、所望により針状比が1乃至略1であるもの、例えば、球状、粒状の粉体も併用し得る。

【0027】上記粒子の層内平均長軸長とは、層内に存在する粒子の平均長軸長で、次のようにして定義されるものである。以下、磁性層の例を示すが、非磁性層についても同様である。磁気記録媒体を延伸して磁性層を支持体から浮いた状態にし、カッター刃でしごいて磁性層を剥離する。

【0028】剥離した磁性層500mgを1N NaOH/メタノール溶液100ml中で2時間還流する。デカンテーションで3回水洗、その後、THFで3回洗浄する。50℃の真空乾燥器で乾燥し、得られた強磁性金属粉末を次のように測定する。

【0029】300kVの透過型電子顕微鏡写真で10万倍の写真を撮影し、画像解析装置（カルツァイス社製IBASS-1）で電子顕微鏡写真をトレースして短軸長と長軸長を500ヶの粒子につき読みとり、長軸長の算術平均を層内平均長軸長とする。尚、同様に短軸長の算術平均を層内平均短軸長とし、「平均長軸長/平均短軸長」を層内平均針状比とする。また、磁性層に添加する前の強磁性金属粉末のサイズの測定は、上記強磁性金属粉末の単離処理を行わないことを除いて上記と同様に求められる値であり、「層内」の限定を付さないことを除いて上記と同様に定義する。

【0030】強磁性金属粉末等の粒子の使用に際しては、層内平均長軸長と平均長軸長は大きくは相違しないので、若干の目減り分を想定して平均長軸長を基準に用いればよい。本発明の磁性層中に使用された強磁性金属粉末は、FeおよびCoを主体とするが、任意の他の元素を含み得る。強磁性金属粉末の形状としては、針状が好ましく、特に紡錘状が好ましい。紡錘状とは、長軸長中央部が太く端部へ向かって漸減して端部で閉じる形状である。

【0031】本発明に使用される強磁性金属粉末は好ましくはCo/Feが通常、3~45原子%、好ましくは

5～40原子%、さらに好ましくは8～35原子%である。CoがFeに対して3原子%より小さいと、必要なHc及び σ_s が得られず、また結晶子サイズが小さくできず、保存安定性に劣る。45原子%より大きいと均一形状の粒子は得られないので、好ましくない。

【0032】本発明において、強磁性金属粉末は上記FeおよびCo以外の他の成分を含有することができ、適宜これら成分を選定することにより前記走行耐久性および電磁変換特性に寄与する粒子とすることができる。

【0033】他の成分としては、Al、希土類元素、その他任意の元素、例えばNa、Ca、Ni、Si、S、Ti、V、Cr、Cu、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、P、Mn、Zn、Sr、Bなどが挙げられる。希土類元素は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuの各々の元素をいう。

【0034】本発明においては、磁性層に使用される強磁性金属粉末は少なくとも1種以上の希土類元素を含むことが好ましく、通常、該希土類元素の総和、好ましくはY、La、Ce、Nd、Smの少なくとも1種以上が、Feに対し1～15原子%、好ましくは2～12原子%、更に好ましくは、3～10原子%で強磁性金属粉末に含まれるとよい。

【0035】また、強磁性金属粉末がAlを含む場合は、希土類元素の総和がAlに対し通常、40～200原子%、好ましくは50～150原子%含まれるようにするとよい。また、本発明の磁性層中に主として含有される強磁性金属粉末は、層内平均長軸長が0.05～0.13 μm 、好ましくは0.05～0.110 μm 、更に好ましくは、0.055～0.095 μm である。層内平均長軸長が0.05 μm 未満ではHcが低くなり、本発明には適さない。層内長軸長の変動率は0～30%、層内単結晶率は30%以上が好ましい。層内平均針状比は、通常、2.5～10、好ましくは3.0～8.0である。また、結晶子サイズは、通常、80～220 \AA 、好ましくは100～200 \AA 、更に好ましくは、110～190 \AA である。BET法による比表面積(S_{BET})は通常、35～75 m^2/g 、好ましくは40～75 m^2/g 、更に好ましくは45～65 m^2/g である。

【0036】層内長軸長の変動係数は、層内長軸長の標準偏差を層内平均長軸長で割り算し100倍して求められる。層内単結晶率とは、1個の結晶でできている粒子数を観察した全粒子数で割って100倍して求められる。層内長軸長の変動係数および層内単結晶率は、前記層内平均長軸長の測定法が準用される。

【0037】本発明では強磁性金属粉末として特に紡錘状のものを採用すると、平均長軸長が極めて小さくとも非常に均一な粉末を用いることができ、磁性層の表面性

が改善される。本発明においては、磁性層の中心面平均表面粗さ(Ra)は、好ましくは0.5～3nm、更に好ましくは0.8～2.8nm、特に好ましくは、1.0～2.6nmである。このRaは、WYKO社(USアリゾナ州)製の光干渉3次元粗さ計「HD-2000」を用いて、磁性層表面をMIRAU法で約184 $\mu\text{m} \times 242\mu\text{m}$ の面積から測定して求められる値である。対物レンズ50倍、中間レンズ0.5倍で傾き補正、円筒補正、を加えている。

【0038】このような紡錘状粒子の製造方法は、特に制限はなく従来公知の方法が適用できるが、例えば、以下の方法が挙げられる。第1鉄塩(例えばFeCl₂)とコバルト塩(例えば、CoCl₂)水溶液(好ましくはpH5～8)と炭酸アルカリ水溶液(好ましくは、NaOH、Na₂CO₃水溶液)とを反応させて得られるFeCO₃を含む懸濁液に空気を吹き込みつつ酸化し更に常温以上の温度、好ましくは30～80℃下で酸化を行い紡錘状ゲータイトを形成し、次いでこの懸濁液にCo含有化合物(例えば、硫酸コバルト、塩化コバルト等)、希土類元素含有化合物(例えば塩化物、硝化物等)、Al含有化合物(例えばアルミン酸ナトリウム、メタアルミン酸ナトリウム等)等の水溶液を添加、混合し、これらの含有された紡錘状ゲータイト懸濁液を調製する。Co含有化合物は希土類元素含有化合物、Al含有化合物の添加前が好ましい。

【0039】また、該紡錘状ゲータイト含有懸濁液へのCo含有化合物、Al含有化合物、および希土類元素含有化合物等の添加は、該懸濁液を水洗・フィルタープレス等によりNaCl、NaOH等を除去した後、行ってもよい。次いで、該懸濁液をオリバーフィルター等で真空濾過を行い、造粒、乾燥して、還元を行う。還元は静置式還元炉でも流動層式還元炉でもよい。還元温度は、300～580℃程度にコントロールした水素気流で行うことが好ましい。

【0040】その後、該粉末に酸化被膜を形成するために徐酸化を行うことが好ましいが、これは有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができるが、気相反応で行う方が均一な酸化被膜ができるので好ましい。

【0041】また、本発明に使用される紡錘状強磁性金属粉末を調製するために、本願出願人が先に出願した特開平7-109122号明細書に記載の単分散ヘマタイト粒子の製造方法および強磁性金属粉末の製造方法が適宜適用できる。即ち、該ヘマタイト粒子あるいは必要によりゲータイト化したものを上記Co含有化合物、希土類元素含有化合物、Al含有化合物等で処理し、次いで、還元する方法等である。

【0042】本発明に使用される強磁性金属粉末の飽和磁化(σ_s)は、通常、100~170emu/g、好ましくは120~165emu/g、更に好ましくは、130~160emu/gである。 σ_s は高いほど、本発明の効果が大きいことが判った。すなわち σ_s が高いほど同一層内に含める非磁性粉末の添加量を多くすることができ、分散性が向上し、磁性層表面の平滑性が改善される。また、非磁性粉末の添加量を多くすることにより、従来磁性層に加えていた研磨剤を低減することが可能であることが判った。また驚くべきことに、媒体ノイズを低減することができることも判った。従来、媒体雑音の理論すなわち「微粒子型記録媒体のノイズ理論とノイズ源の分離推定法」日本応用磁気学会誌Vol. 21、第149頁(1997年)において、■AC消去ノイズ：交流消去(消磁)した磁気テープを再生した場合に発生するノイズ、■DC消去ノイズ：直流消去(消磁)した磁気テープを再生した場合に発生するノイズ、■近傍ノイズ：信号を記録した磁気テープを再生したとき、発生するノイズ(変調ノイズ)で、キャリア近傍におけるノイズを指す。■は、磁性粉末の磁化単位が不揃い等が原因とされる。■は磁性粉末の分散性や表面性の不斉等が原因とされる。■は磁性粉末の分散度の悪さや表面平滑性の悪さ、摺動ムラ等によって発生するが、近傍ノイズは表面性、分散度等の影響が大きい。この様な理論から高S/N化のためには、磁性粒子の充填度を大きくすることが有効とされていた。

【0043】強磁性金属粉末のHcは、通常、1700~3200エルステッド、好ましくは1800~3000エルステッドである。 σ_s が100emu/gより小さいと出力が低下し、170emu/gより大きいと減磁が著しくなるとともに分散が充分にできず、磁性層の表面性がとれにくくなる。強磁性金属粉末の含水率は0.1~2重量%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。強磁性粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は通常、6~12であるが、好ましくは7~11である。強磁性金属粉末のステアリン酸吸着量(表面の塩基性点の尺度)は通常、1~15 $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ 、好ましくは2~10 $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは3~8 $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ である。ステアリン酸吸着量が多い強磁性金属粉末を使用する時、表面に強く吸着する有機物で表面修飾して磁気記録媒体を作成することがテープ表面に遊離の脂肪酸を多くすることができ摩擦係数を低下するので好ましい。強磁性金属粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Sr、NH₄、SO₄、Cl、NO₂、NO₃などの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましい。各イオンの総和が300ppm以下程度であれば、特性には影響しない。特開平9-231546号公報に記載されているように、テープ中で脂肪酸鉄や脂肪酸金属塩を生成

させないためベンゾヒドロキサム酸との錯体形成量が少ない強磁性金属粉末が好ましい。また、本発明に用いられる強磁性金属粉末は空孔が少なく、その値は10容量%以下で、さらに好ましくは5容量%以下である。強磁性金属粉末自体のSFDは小さい方が好ましく、強磁性金属粉末のHc分布を小さくする必要がある。テープのSFDが小さいと、磁化反転がシャープでピークシフトが小さくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hc分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、単分散 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ を使用する、粒子間の焼結を防止するなどの方法がある。

【0044】本発明の磁性層のHcは好ましくは、1800~3500エルステッド、更に好ましくは1800~3300エルステッド、特に好ましくは、1850~3000エルステッドである。Hcが1800エルステッドより小さいと出力が不足してしまう。Hcの高い方は特に制約はないが、記録ヘッドの書き込み能力により定まってくる。

【0045】また、磁性層の残留磁束密度(Br)は好ましくは、1500~4000ガウス、更に好ましくは1500~3800ガウス、特に好ましくは1600~3600ガウスである。磁性層の角形比(Br/Bm)は、通常、0.75以上、好ましくは0.78~0.98、更に好ましくは、0.80~0.95である。0.75より小さいと、出力が不足し、大きいことは出力をとるためには好ましいが、無理に配向させると表面性の劣化につながるので好ましくない。

【0046】磁性層の厚みは、好ましくは0.02~1.0 μm 、更に好ましくは0.04~1.0 μm 、特に好ましくは0.05~0.03 μm である。ここで、磁性層の厚みは、次の方法により測定される値である。磁気記録媒体の長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約0.1 μm の厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率3万倍で観察し、その写真撮影を行う。写真のプリントサイズはA4版である。その後、磁性層、非磁性層の各々の粉体組成成分のサイズ・形状差に着目して界面を目視判断して黒く縁どり、かつ磁性層表面も同様に黒く縁どりした後、画像解析装置(カールツァイス社製：KS4000)にて縁どりした線の間隔を測定する。試料写真の長さが21cmの範囲にわたり、測定点を点取って測定する。その際の測定値の単純加算平均を倍率で除して磁性層の厚みとした。

【0047】本発明の磁性層内に含む非磁性粉末は、特に紡錘状が好ましい。非磁性粉末の層内平均長軸長は、0.02~0.20 μm の範囲であり、好ましくは0.03~0.12 μm 、更に好ましくは、0.03~0.10 μm である。また、層内平均短軸長との比である層内平均針状比は、通常、3~12、好ましくは3.5~10である。層内長軸長の変動係数は0~30%、S

BET は $40 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。該層内平均長軸長が $0.02 \mu\text{m}$ より小さいと分散性が劣り好ましくなく、 $0.20 \mu\text{m}$ より大きいと表面性がとれなくなる。尚、層内長軸長の変動係数の測定は、前記強磁性金属粉末の場合と同じである。

【0048】非磁性粉末の構成素材は、本発明の条件を満足するのであれば特に制限されるべきものではなく、無機物質、有機物質が挙げられるが、無機物質が好ましく、金属酸化物が更に好ましい。尚、無機物質、有機物質の素材としては、後述の下層に使用される無機質非磁性粉末及び有機粉末、更には後述の下層および/または上層に含有し得る研磨剤と同様のものが挙げられる。

【0049】本発明の磁性層内に含む非磁性粉末は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）、オキシ水酸化鉄（ゲータイ）および TiO_2 （二酸化チタン）の少なくとも1種であることが好ましい。 TiO_2 はルチル型が好ましい。これら非磁性粉末は、Al、Si、Zr、W、C、およびYやNd等の希土類元素等の元素を含有する化合物で表面処理が施され、これら元素の酸化物等が形成されたものが好ましい。

【0050】ゲータイは磁性酸化鉄の原料や酸化鉄還元法に用いる強磁性金属粉末の原料を使用することができる。ヘマタイトはこれらゲータイを脱水、アニール処理し、必要により表面処理することにより製造される。この場合、ゲータイは種々の元素をゲータイ形成と共に固溶状態で有することもできるし、ゲータイ表面に種々の元素の化合物を被着し、脱水処理し表面処理が施されたゲータイを得ることができる。また、通常のゲータイ又は上記表面処理が施されたゲータイをアニール処理し、更に必要なら形成されたヘマタイト表面を更に所望の元素の化合物で処理することにより、所望の元素を有したヘマタイトを製造することができる。上記化合物としては、水酸化アルミニウム等が好ましい。

【0051】磁性層に加える非磁性粉末はあらかじめ結合剤、潤滑剤等と分散したものを使用方法である。

【0052】本発明は、非磁性層に結合剤樹脂と共に使用される無機質非磁性粉末として針状特に紡錘状のものを選択することが、好ましくかつ重要である。

【0053】無機質非磁性粉末の層内平均長軸長は、 $0.02 \sim 0.20 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.03 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは、 $0.03 \sim 0.13 \mu\text{m}$ である。また、層内平均短軸長との比である層内平均針状比は、通常、 $3 \sim 12$ 、好ましくは $3.5 \sim 10$ である。該層内平均長軸長が $0.02 \mu\text{m}$ より小さいと分散性が劣り好ましくなく、 $0.20 \mu\text{m}$ より大きいと表面性がとれなくなる。本発明では磁性層に混合する非磁性粉末と同一種のものを非磁性層に用いることが、特に有効である。

【0054】本発明では非磁性層に用いられる無機質非磁性粉末として、上記サイズの紡錘状非磁性粉末を選択し、かつ磁性層に混合する紡錘状非磁性粉末と同一種でかつ同じ形状で略同一サイズの紡錘状粒子を選択する

と、極めて薄い磁性層、即ち厚さ $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}$ にもかかわらず、分散性に優れ、かつ磁性層の表面性を良好に確保することができるので、出力の低減を抑えて低ノイズ化を図った磁気記録媒体を得ることができる。

【0055】本発明において、該非磁性層および磁性層をこの順序で支持体に設ける方法としては、特に制限はないが、ウェット・オン・ウェット方式が好ましい。本発明の非磁性層に用いられる無機質非磁性粉末は、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属窒化物、金属炭化物等の無機質化合物から選択することができる。無機質化合物としては例えば α 化率 90% 以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、オキシ水酸化鉄（ゲータイ）、窒化珪素、 TiO_2 、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、などが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、 TiO_2 、酸化亜鉛、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、オキシ水酸化鉄、酸化錫、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは TiO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、オキシ水酸化鉄である。

【0056】 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、粒子サイズがそろった磁性酸化鉄やメタル用原料を加熱脱水し、さらにアニール処理により空孔を少なくし、必要によりAl、Si化合物で表面処理をしたものが好ましい。通常、 TiO_2 は光触媒性を持っているので、光があたるとラジカルが発生し結合剤樹脂、潤滑剤と反応する懸念がある。このため、本発明に使用する TiO_2 は、Al、Fe等を $1 \sim 10\%$ 固溶させ光触媒特性を低下させたり、表面をAl、Si化合物などで処理し、触媒作用を低下させることが好ましい。

【0057】これら無機質非磁性粉末の粒子サイズは通常、 $0.002 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であるが、必要に応じて粒子サイズの異なる無機質非磁性粉末を組み合わせたり、単独の無機質非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。本明細書において、粒子サイズとは、任意の形状における最大長さの平均を意味する。

【0058】無機質非磁性粉末の粒子サイズは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$ が好ましい。特に、無機質非磁性粉末が針状金属酸化物である場合は、層内平均長軸長が $0.02 \sim 0.20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.13 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。タップ密度は通常、 $0.3 \sim 1.5 \text{ g/ml}$ 、好ましくは $0.4 \sim 1.3 \text{ g/ml}$ である。無機質非磁性粉末の含水率は通常、 $0.2 \sim 5$ 重量%、好ましくは $0.3 \sim 3$ 重量%、更に好ましくは $0.3 \sim 1.5$ 重量%で

ある。無機質非磁性粉末のpHは通常、2～12であるが、pHは5.5～11の間が特に好ましい。無機質非磁性粉末の S_{BET} は1～100 m^2/g 、好ましくは5～80 m^2/g 、更に好ましくは10～80 m^2/g である。無機質非磁性粉末の結晶子サイズは40～1000Åが好ましく、40～800Åが更に好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量（DBP吸油量）は通常、5～100 $\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは10～80 $\text{ml}/100\text{g}$ 、更に好ましくは20～60 $\text{ml}/100\text{g}$ である。比重は通常、1.5～7、好ましくは3～6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。無機質非磁性粉末のステアリン酸吸着量は通常、1～20 $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ 、好ましくは2～15 $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは3～8 $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ である。ステアリン酸吸着量が多い無機質非磁性粉末を使用する時、表面に強く吸着する有機物で表面修飾して磁気記録媒体を作成することが摩擦係数を低下させることができるので好ましい。これらの無機質非磁性粉末の表面にはAl、Mg、Si、Ti、Zr、Sn、Sb、Zn、Y化合物で表面処理することが好ましい。非磁性粉末の表面に存在させて、特に分散性に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO およびこれらの含水酸化物であるが、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 およびこれらの含水酸化物である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを施した後にその表層をシリカを施す方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0059】特に好ましいのは、入手の容易さ、コスト、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多い事、磁性層との相性の良さ等から、 TiO_2 、酸化亜鉛、オキシ水酸化鉄、酸化鉄、硫酸バリウム、導電性酸化錫であり、更に好ましいのは磁性層にも存在するルチル型 TiO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）、オキシ水酸化鉄（ゲータイト）である。

【0060】紡錘状無機質非磁性粉末の素材としては、特に制限はないが、特に好ましくはオキシ水酸化鉄（ゲータイト）、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）が挙げられる。この $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の製法としては、上記強磁性金属粉末の項で説明した紡錘状ゲータイトの製法に準じて紡錘状ゲータイトを製造し、次いで酸化することにより形成することができる。またオキシ水酸化鉄（ゲータイト）として特開平10-53421号公報に記載されているものがある。

【0061】ゲータイト粒子を200～500℃の温度範囲で脱水するか、必要に応じて、更に350～800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをして紡錘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得ることができる。また水熱反応によ

り、直接生成された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ も有効に使用できる。

【0062】尚、脱水または焼き鈍しされる紡錘状ゲータイト粒子の表面をP、Si、B、Al、Zr、Sb、希土類元素（含むY）等の元素を含む焼結防止剤で処理し、その表面にそれら元素乃至その化合物を付着させることにより焼結防止の効果及び結合剤樹脂との分散性の効果が発揮される。上記温度範囲の加熱処理により焼き鈍しをするのは、脱水されて得られた紡錘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒子表面に生じている空孔を焼き鈍しにより、粒子の極表面を熔融させて空孔をふさいで平滑な表面形態とさせる事が好ましいからである。

【0063】本発明の非磁性層において用いられる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子は、前記脱水または焼き鈍しをして得られた紡錘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を水溶液中に分散して懸濁液とし、Al化合物を添加しpH調整をして前記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒子表面に前記Al化合物を被覆した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎、必要により更に脱気・厚密処理等を施す事ができる。用いられるAl化合物は酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩を使用することができる。この場合のAl化合物添加量は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対してAl換算で通常、0.01～50重量%である。0.01重量%未満である場合には、結合剤樹脂中における分散が不十分であり、50重量%を超える場合には粒子表面に浮遊するAl化合物同士が相互作用するために好ましくない。本発明においては、Al化合物とともにSi化合物を始めとして、P、Ti、Mn、Ni、Zn、Zr、Sn、Sb、希土類元素（含むY）から選ばれる化合物の1種または2種以上を用いて被覆することもできる。Al化合物とともに用いるこれらの化合物の添加量はそれぞれ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対して通常、0.01～50重量%の範囲である。0.01重量%未満である場合には添加による分散性向上の効果が殆どなく、50重量%を超える場合には、粒子表面以外に浮遊する化合物同士が相互作用をする為に好ましくない。本発明の非磁性層（以下、下層ともいう。また、磁性層を上層ともいう）に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、HIT-82、戸田工業製 α -酸化鉄DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-550BX、DPN-550RX、DBN-650RX、DAN-850RX、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 α -酸化鉄 α -40、テイカ製酸化チタンMT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製F

INEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、STM、同和鉱業製酸化鉄DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO₂P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0064】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗(R_s)を下げる、光透過率を小さくすること、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。また、下層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0065】下層のカーボンブラックの比表面積は通常、50~500m²/g、好ましくは70~400m²/g、DBP吸油量は通常、20~400ml/100g、好ましくは30~400ml/100gである。カーボンブラックの平均粒子径は通常、5~80nm、好ましくは10~50nm、さらに好ましくは10~40nmである。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10重量%、タップ密度は0.1~1g/mlが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット製BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化学製#3050B、#3150B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コロンビアンカーボン製CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質非磁性粉末に対して50重量%を越えない範囲、下層総重量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用するカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0066】また下層には有機粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉

末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0067】下層の結合剤樹脂(種類と量)、潤滑剤・分散剤・添加剤の量、種類、溶剤、分散方法に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。また下層には、補強剤を兼ねて研磨剤を添加することもできる。研磨剤としてはα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せて使用される。また、これらの研磨剤同士の複合体(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90重量%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~1μmが好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。タップ密度は0.3~1.5g/cc、含水率は0.1~5重量%、pHは2~11、比表面積は1~40m²/gが好ましい。研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいづれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学社製AKP-10、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-20、HIT-30、HIT-50、HIT-60A、HIT-60G、HIT-70、HIT-80、HIT-82、HIT-100、スミコランダムAA-03、AA-04、AA-06、レイノルズ社製ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製WA10000、上村工業社製UB20、日本化学工業社製G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製TF100、TF140、イビデン社製ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製B-3などが挙げられる。下層に添加することで磁性層表面形状を制御したり、磁性層表面の無機粒子の突出状態を制御したりすることができる。これら下層に添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適値に設定すべきものである。

【0068】[結合剤]本発明の下層、上層に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1,000~200,000、好まし

くは10,000~100,000、重合度が約50~1000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0069】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。

【0070】以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0071】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、 $-OH$ 、 $-NR_2$ 、 $-N^+R_3$ (Rは炭化水素基)、エポキシ基、 $-SH$ 、 $-CN$ 、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8} \text{ mol/g}$ であり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ mol/g}$ である。

【0072】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としては、ユニオンカーバイト製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、

MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ製パンドックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化学製、MX5004、三洋化成製サンプレンSP-150、旭化成製サランF310、F210などがあげられる。

【0073】本発明の下層、磁性層に用いられる結合剤は下層にあっては無機質非磁性粉末または磁性層にあっては非磁性粉末及び強磁性金属粉末の合計に対し、5~50重量%の範囲、好ましくは10~30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5~30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2~20重量%、ポリイソシアネートは2~20重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとポリイソシアネートのみを使用することも可能である。

【0074】本発明において、ポリウレタンを用いる場合は、ガラス転移温度が $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、破断伸びが100~2000%、破断応力は $0.05 \sim 1.0 \text{ Kg/mm}^2$ 、降伏点は $0.05 \sim 1.0 \text{ Kg/mm}^2$ が好ましい。本発明の磁気記録媒体は基本的に下層および上層の二層からなるが、本発明の要件を満足する範囲で磁性層を複層化してもよく、同様に下層も複層化し得る。更に、必要により種々の機能を持たせた任意の層を設けることも可能である。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ下層、磁性層等の各層で変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術等を適用できる。例えば、各層で結合剤量を変更する場合、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、非磁性層の結合剤量を多くして柔軟性を持たせること等が例示される。

【0075】本発明に用いることができるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフ

ェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL等があり、これらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とも用いることができる。

【0076】[カーボンブラック] 本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックは、ゴム用ファース、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。比表面積は5~500m²/g、DBP吸油量は10~400ml/100g、平均粒子径は5nm~300nm、pHは2~10、含水率は0.1~10重量%、タップ密度は0.1~1g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化学製、#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#10B、コロビアンカーボン製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、アクゾー社製、ケッチェンブラックEC、などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量の0.1~30重量%で用いることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。

【0077】従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは磁性層、下層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0078】[研磨剤] ヘッドのクリーニング効果を持たせたり塗膜を補強するため、磁性層に含有させることができる研磨剤は、平均粒子径（平均針状比が1乃至略1）が通常、0.01~3μm、好ましくは0.05~1.0μm、又は平均長軸長が0.20μmより大きく3μm以下、好ましくは1.0μm以下、通常、モース硬度5以上の粒子が使用し得る。

【0079】結合剤としては、α化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度5以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤同士の複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90重量%以上であれば効果にかわりはない。電磁変換特性を高めるためには、その研磨剤の粒子サイズ粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。タップ密度は0.3~1.5g/cc、含水率は0.1~5重量%、pHは3~11、比表面積は10~80m²/gが好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。

【0080】研磨剤としては、具体的には住友化学社製AKP-10、AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、AKP-80、AKP-100、AKP-1520、AKP-1500、HIT-50、HIT-60A、HIT-60G、HIT-70、HIT-80、HIT-82、HIT-100、スミコランダムAA-03、AA-04、日本化学工業社製G5、G7、S-1、酸化クロムK、上村工業社製UB40B、不二見研磨剤社製WA8000、WA10000、ミクロンサイズダイヤモンド（0-1/4、0-1/6、0-1/8の各グレード；製造メーカーとしては、東名ダイヤモンド、LANDS社、DuPont社、GE社など）、戸田工業社製TF100、TF140、TF180などが上げられる。これら研磨剤の合計量は強磁性金属粉末100重量部に対して通常、0~20重量部、望ましくは0~15重量部の範囲で添加される。研磨剤の添加量が少なすぎると十分な耐久性が得られず、20重量部より多すぎると表面性、充填度が劣化する。

【0081】これら研磨剤は、あらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。

[添加剤] 本発明の磁性層と下層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫

化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、極性基を持つパーフルオロポリエーテル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、 α -ナフチル燐酸、フェニル燐酸、ジフェニル燐酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、およびこれらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0082】これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリスレート、オクチルミリスレート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルパルミテート、2-ヘキシルドデシルパルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、エチレングリコールジオレイル、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリアルアルコール、ラウリルアルコール、などがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等

のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベグイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0083】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的效果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。下層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのじみ出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を下層で多くして潤滑効果を向上させるなどが考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として磁性層にあっては強磁性金属粉末及び非磁性粉末または下層にあっては無機質非磁性粉末に対し、通常、0.1~50重量%、好ましくは2~25重量%の範囲で選択される。

【0084】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性および下層塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、磁性塗料では、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0085】本発明で用いられる有機溶剤は公知のものが使用でき、例えば特開昭6-68453に記載の溶剤を用いることができる。

【層構成】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は支持体が通常、2.5~100 μ m、テープの場合は体積密度を大きくするため2.5~10 μ mが好ましく、さらに好ましくは3.0~8 μ mである。ディスクの場合は20~100 μ mが好ましく、さらに好ましくは25~80 μ mである。

【0086】支持体と下層の間に密着性向上のため下塗り層を設けてもかまわない。本下塗り層厚みは通常、0.01~0.5 μ m、好ましくは0.02~0.5 μ mである。この場合、帯電防止やカール補正などの効果を出

すために磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは通常、 $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。これらの下塗層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0087】本発明の磁性層の厚みは用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものである。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。本発明の下層の厚みは通常、 $0.2 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ である。

【0088】なお、本発明の下層は実質的に非磁性であればその効果を発揮するものであり、たとえば不純物としてあるいは意図的に少量の磁性体を含んでも、本発明の効果を示すものであり、本発明と実質的に同一の構成と見なすことができることは言うまでもない。実質的に非磁性とは下層の残留磁束密度が 500 Gauss以下もしくは抗磁力が磁性層の略 40% 以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力がゼロの場合である。

【0089】〔支持体〕本発明に用いられる支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド（例えば、アラミド等の芳香族ポリアミド）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。ポリエチレンナフタレート、アラミドなどの高強度支持体を用いることが好ましい。また必要に応じ、磁性層側と、磁性層を設けない場合のその反対面側との表面粗さを変えるため特開平3-224127に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などを行ってもよい。また本発明の支持体としてアルミまたはガラス基板を適用することも可能である。

【0090】支持体表面をWYKO社製光干渉3次元粗さ計「HD-2000」を用いたMIRAU法で測定した中心面平均表面粗さ（ R_a ）は通常、 8.0 nm 以下、好ましくは 4.0 nm 以下、さらに好ましくは 2.0 nm 以下のものを使用する。これらの支持体は単に中心面平均表面粗さが小さいだけではなく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じ支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末があげられる。支持体の最大高さ $S_{R\text{max}}$ は $1 \mu\text{m}$ 以下、十点平均粗さ S_{Rz} は $0.5 \mu\text{m}$ 以下、中心面山高さは S_{Rp} は $0.5 \mu\text{m}$ 以下、中心面谷深さ S_{Rv} は $0.5 \mu\text{m}$ 以下、中心面面積率 S_{Sr} は 10% 以上、 90% 以下、平

均波長 $S_{\lambda a}$ は $5 \mu\text{m}$ 以上、 $300 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るため、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものであり、 $0.01 \mu\text{m}$ から $1 \mu\text{m}$ の大きさのもの各々を 0.1 mm^2 あたり0個から2000個の範囲でコントロールすることができる。

【0091】本発明に用いられる支持体の $F-5$ 値は、好ましくは $5 \sim 50 \text{ Kg/mm}^2$ 、また、支持体の 100°C 30分での熱収縮率は、好ましくは 3% 以下、さらに好ましくは 1.5% 以下、 80°C 30分での熱収縮率は好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下である。破断強度は $5 \sim 100 \text{ Kg/mm}^2$ 、弾性率は $100 \sim 2000 \text{ Kg/mm}^2$ 、が好ましい。温度膨張係数は $10^{-4} \sim 10^{-8}/^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。湿度膨張係数は $10^{-4}/\text{RH}\%$ 以下であり、好ましくは $10^{-5}/\text{RH}\%$ 以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し 10% 以内の差でばばで等しいことが好ましい。

【0092】〔製法〕本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニード、連続ニード、加圧ニード、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニードを用いる場合は磁性体または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の 30 重量%以上が好ましい）および磁性体 100 部に対し $15 \sim 500$ 部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338、特開平1-79274に記載されている。また、磁性層液および非磁性層液を分散させるにはガラスビーズを用いることができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。分散速度がことなる磁性体、研磨剤、カーボンブラックをあらかじめ別々に分散し、混合し必要によりさらに微分散して塗布液とすることができる。

【0093】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のようなウェット・オン・ウェット方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的

に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態のうちに特公平1-46186や特開昭60-238179、特開平2-265672に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法であり、第二に特開昭63-88080、特開平2-17971、特開平2-265672に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法であり、第三に特開平2-174965に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。

【0094】なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174や特開平1-236968に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を実現するには下層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布をもちいてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

【0095】支持体上に形成された磁性層は、カレンダーにより表面成形処理されることが好ましい。カレンダー処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理するが、特に両面磁性層とする場合は金属ロール同志で処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm以上、さらに好ましくは300kg/cm以上である。カレンダー処理後にダイヤモンドホイールで表面に存在する過剰の結合剤の除去処理を行ったり、スリット後サファイヤブレードや研磨テープを使用して表面層の余剰の結合剤を除去する。このような処理により、繰り返し走行させた時、過剰の結合剤が流動し摩擦係数が増加したり、ヘッドを目づまらせることを防止できる。

【0096】本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は、温度-10℃~40℃、湿度0%~95%の範囲において通常、0.5以下、好ましくは0.3以下、表面固有抵抗は好ましくは磁性面で $10^4 \sim 10^{12}$ オーム/sq、帯電位は-500Vから+500V以内が好

ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは100~2000Kg/mm²、破断強度は好ましくは10~70Kg/mm²、磁気記録媒体の弾性率は面内各方向で好ましくは100~1500Kg/mm²、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度(110Hzで測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点)は50℃以上120℃以下が好ましく、下層のそれは0℃~100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9$ dyne/cm²の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内でほぼ等しいことが好ましい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m²以下、さらに好ましくは10mg/m²以下である。塗布層が有する空隙率は下層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。

【0097】磁性層表面において、最大高さRmaxは0.5μm以下、十点平均粗さRzは0.3μm以下、中心面山高さRpは0.3μm以下、中心面谷深さRvは0.3μm以下、中心面面積率Srは20~80%以下、平均波長λaは5~300μm以下が好ましい。磁性層の表面突起は0.01μm~1μmの大きさのものを0~2000個の範囲で任意に設定することが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロール、磁性層表面に分散される無機粒子の制御、磁性層に添加し得る粉体の粒径と量、カレンダー処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは±3mm以内とすることが好ましい。

【0098】本発明の磁気記録媒体は、目的に応じ下層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0099】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるべきものではない。以下の「部」とは「重量部」のことである。

実施例1~9、比較例1~4

磁性塗料(上層用-1)

強磁性金属粉末:

組成: Co/F e = 30.5原子%

Al/F e = 9.8原子%

100部

$$Y/Fe = 6.6 \text{ 原子\%}$$

表面酸化膜厚 28 Å, 水分 1.0 重量%, 溶出鉄 3.5 ppm/g

Hc : 2380 エルステッド、 S_{BET} : 52 m²/g、

σ_s : 155 emu/g、

平均長軸長 : 0.095 μm

長軸長の変動係数 (以下、単に「変動係数」と記す) : 25%、

単結晶率 : 35%、結晶子サイズ : 120 Å、平均針状比 : 6.4

水溶性 Na : 2.0 ppm, 水溶性 Ca : 5.0 ppm

塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン社製) 12部

ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製) 5部

非磁性粉末 (表1及び2に示す) 0~30部

αアルミナ HIT60A (住友化学製) 5部

カーボンブラック #50 (旭カーボン社製) 1部

フェニルホスホン酸 3部

ブチルステアレート 2部

ステアリン酸 0.5部

メチルエチルケトン 180部

シクロヘキサノン 180部

非磁性塗料 (下層用)

無機質非磁性粉末 80部

(以下、「非磁性粉末」と記す。表1及び2に示す)

スミコランダム AA-04 5部

(αアルミナ、平均粒子径 : 0.40 μm)

カーボンブラック 20部

コンダクテックス SC-U (コロニアンカーボン社製)

塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン製) 12部

ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製) 5部

フェニルホスホン酸 3部

ブチルステアレート 2部

ステアリン酸 0.5部

メチルエチルケトン/シクロヘキサノン (7/3 混合溶剤) 300部

【0100】

【表1】

表1 : 非磁性粉末

No.	名称	平均 長軸長 (μm)	変動係数 (%)	平均 針状比	S_{BET} (m ² /g)	表面処理物	
						種類	含有量
1	ヘマイト	0.090	2.6	7.1	6.5	Al	3wt%
2	ヘマイト	0.075	2.5	6.8	7.5	Al	3wt%
3	ヘマイト	0.091	3.5	7.0	7.0	Al	3wt%
4	ヘマイト	0.125	2.7	8.5	5.5	Al	3wt%
5	γ-イット	0.220	2.9	9.5	6.4	Al	2.8wt%
6	γ-イット	0.120	2.3	7.0	5.1	Al	0.8wt%
7	γ-イット	0.070	2.0	5.0	6.1	Al	2.8wt%
8	TiO ₂	0.093	2.9	6.1	9.5	Al	5wt%

尚、表面処理物の欄の含有量は、それぞれの非磁性粉末の表面処理後の重量に対する重量%を示す。上記の塗料のそれぞれについて、顔料、塩化ビニル重合体、フェニルホスホン酸と処方量の50%の各溶剤をニードで混練

したのち、ポリウレタン樹脂と残りの成分を加えてサンドミルで分散して磁性層用または非磁性層用の分散液を作成した。得られた各々の分散液にポリイソシアネート

え、 $1\mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0101】得られた非磁性層形成用塗布液（下層用）を、乾燥後の下層の厚さが $1.7\mu\text{m}$ になるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが、 $0.2\mu\text{m}$ の厚みとなるように、厚さ $4.4\mu\text{m}$ で中心面平均表面粗さが 2nm のアラミド支持体（商品名：ミクトロン）上に磁性層形成用塗布液を同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに6000エルステッドの磁力を持つコバルト磁石と6000エルステッドの磁力を持つソレノイドにより配向し、乾燥により塗膜をセットした。

【0102】乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度 95°C にて分速 $200\text{m}/\text{min}$ で処理を行い、その後、厚み $0.5\mu\text{m}$ のバック層〔カーボンブラック（平均粒子径： 17nm ）100部、炭酸カルシウム（平均粒子径： 40nm ）80部、 α アルミナ（平均粒子径： 200nm ）5部をニトロセルローズ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネートに分散〕を塗布した。所望の幅（ 8mm または 3.8mm ）にスリットし、スリット品の送り出し、巻き取り装置を持った装置に不織布と研磨テープが磁性面に押し当たるように取り付け、テープクリーニング装置で磁性層の表面のクリーニングを行い、テープ試料を得た。

【0103】得られたサンプルについて磁気特性（ H_c 、 B_r ）、中心面平均表面粗さ（ R_a ）、出力とC/N、耐久性等を評価した。

（1）磁気特性（ H_c 、 B_r ）：振動試料型磁束計（東英工業社製）を用い、 H_m10 キロエルステッドで測定した。

（2）磁性層の厚み：測定は、磁気記録媒体の長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約 $0.1\mu\text{m}$ の厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率3万倍で観察し、そ

の写真撮影を行った。写真のプリントサイズはA4版である。その後、磁性層、非磁性層の各々の組成の粉体のサイズ・形状差に着目して界面を目視判断して黒く縁どり、かつ磁性層表面も同様に黒く縁どりした後、画像解析装置（カールツァイス社製：KS4000）にて縁どりの線の間隔を測定した。試料写真の長さが 21cm の範囲にわたり、測定点を点取って測定した。その際の測定値の単純加算平均を倍率で除して磁性層の厚みとした。

10 【0104】（3）中心面平均表面粗さ（ R_a ）：この測定は、WYKO社（USアリゾナ州）製の光干渉3次元粗さ計「HD-2000」を用いて、磁性層表面をMIRAU法で約 $184\mu\text{m}\times 242\mu\text{m}$ の面積から測定する。対物レンズ50倍、中間レンズ0.5倍で傾き補正、円筒補正、を加えている。本方式は光干渉にて測定する非接触表面粗さ計である。

15 【0105】（4）C/N：記録ヘッド（MIG、ギャップ $0.15\mu\text{m}$ 、 1.8T ）をドラムテスターに取り付けてデジタル信号を、ヘッドメディア相対速度 $3\text{m}/\text{sec}$ 、記録波長 $0.35\mu\text{m}$ で記録した。トラックピッチ $5\mu\text{m}$ のMRヘッドを使用し再生信号を測定し、ノイズは変調ノイズを測定した。比較例1の出力、C/Nを 0dB として表示した。

20 【0106】（5）耐久性：DDSドライブを用いて所定の信号を記録した後、再生信号をモニターしつつ 25°C 、 $10\%\text{RH}$ で1分長で2000パス走行させた。初期再生出力の 6dB 低下時点でストップした。2000パス走行したサンプルはヘッド周辺の汚れを観察し、汚れのみられないものを○、わずかに汚れのみられたものを△として評価した。

25 【0107】得られた結果を表2に示す。

【0108】

【表2】

表2

番号	非磁性粉末			磁性層		層内平均長軸長 (μm)			テープ					
	上層		下層	厚さ (μm)	Ra (nm)	上層		下層	Hc (Oe)	Br (G)	出力 (dB)	C/N (dB)	耐久性	
	表1 No.	添加量 (部)	表1 No.			強磁性 金属粉	非磁性 粉末	非磁性 粉末					パス 回数	ヘッド 汚れ
実1	1	6	1	0.20	2.0	0.094	0.090	0.090	2470	3900	0.2	2.6	2000	○
実2	1	24	1	0.21	2.1	0.094	0.090	0.090	2510	3500	0.0	2.9	2000	○
実3	2	18	1	0.21	1.9	0.093	0.074	0.090	2480	3600	-0.1	3.2	2000	○
実4	3	18	1	0.20	2.5	0.093	0.090	0.090	2470	3640	-0.6	2.0	2000	○
実5	4	18	1	0.20	2.6	0.093	0.123	0.090	2470	3680	-0.6	2.2	2000	○
実6	6	18	1	0.20	2.3	0.094	0.118	0.090	2480	3660	-0.3	2.4	2000	○
実7	7	18	1	0.20	2.0	0.094	0.070	0.090	2480	3650	-0.2	2.8	2000	○
実8	7	18	7	0.20	1.8	0.094	0.070	0.070	2480	3700	-0.1	3.4	2000	○
実9	8	18	1	0.20	2.4	0.094	0.093	0.090	2470	3650	-0.4	2.3	2000	○
比1	—	0	1	0.19	2.8	0.094	—	0.090	2450	3950	0.0	0.0	2000	△
比2	5	18	1	0.21	3.3	0.094	0.212	0.090	2530	3450	-2.8	-0.4	2000	△
比3	5	18	5	0.21	3.0	0.094	0.213	0.215	2510	3500	-1.9	-0.1	2000	△
比4	1	30	1	0.22	2.2	0.093	0.090	0.090	2560	3290	-1.6	1.5	2000	○

注) 実: 実施例、比: 比較例、比較例1の出力、C/Nを0 dBとする

本発明の範囲の層内平均長軸長を有する各々の非磁性粉末と強磁性金属粉末とを本発明の混合範囲内で使用することで、出力の低下を抑え、かつ高いC/Nを得ることができた。実施例は、信号を繰り返し再生した時、出力低下が少なくいずれも2000パスをクリアし、繰り返し耐久性が優れていた。また、実施例は、2000パス

実施例10～16、比較例5及び6

磁性塗料(上層用-2)

強磁性金属粉末:

100部

組成: Co/Fe=10.6原子%

Al/Fe=10原子%

Y/Fe=4.6原子%

表面酸化膜厚: 28 Å, 水分: 1.0重量%, 溶出鉄: 3.5 ppm/g

水溶性Na: 2.0 ppm, 水溶性Ca: 5.0 ppm

Hc: 1860エルステッド、S_{BET}: 58 m²/g、

σ_s: 130 emu/g、平均長軸長: 0.065 μm

変動係数: 22%、単結晶率: 40%、結晶子サイズ: 110 Å、

平均針状比: 5.4

塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン社製)

12部

ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製)

5部

非磁性粉末(表1及び3に示す)

0~20部

カーボンブラック #50 (旭カーボン社製)

1部

フェニルホスホン酸

3部

ブチルステアレート

2部

ステアリン酸

0.5部

メチルエチルケトン

180部

シクロヘキサノン

180部

非磁性塗料(下層用):

非磁性粉末(表1及び表3に示す)

80部

走行後のヘッド周辺の汚れはなく、良好であった。

【0109】本発明の範囲内では、磁性層に混合する非磁性粉末は、層内平均長軸長が小さいほど、変動係数が小さいほど効果の大きいことがわかる。また、非磁性粉末は磁性層に混合されているものと同種の非磁性粉末を非磁性層に含有させた方が効果的であることがわかる。

スミコランダム AA-04	5部
(α アルミナ 平均粒子径 0.40 μ m)	
カーボンブラック	
コンダクテックス SC-U (コロンビアンカーボン社製)	20部
塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン製)	12部
ポリウレタン樹脂 UR8200 (東洋紡社製)	5部
フェニルホスホン酸	3部
ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	0.5部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン (7/3 混合溶剤)	300部

上記の塗料のそれぞれについて、顔料、塩化ビニル重合体、フェニルホスホン酸と処方量の50%の各溶剤をニーダで混練したのち、ポリウレタン樹脂と残りの成分を加えてサンドミルで分散して磁性層用または非磁性層用の分散液を作成した。得られた各々の分散液にポリイソシアネートを5部、さらにそれぞれにシクロヘキサノン30部を加え、1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0110】得られた非磁性層形成用塗布液(下層用)を、乾燥後の下層の厚さが1.7 μ mになるようにさらにその直後にその上に磁性層の厚さが所定の厚みとなるように、厚さ4.4 μ mで中心面平均表面粗さが2 nmのアラミド支持体(商品名:ミクトロン)上に磁性層形成用塗布液を同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに6000エルステッドの磁力を持つコバルト磁石と6000エルステッドの磁力を持つソレノイドにより配向し、乾燥により塗膜をセットした。

【0111】乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度95℃にて分速200 m/min. で処理を行い、その後、厚み0.5 μ mのバック層[カーボンブラック(平均粒子径:17 nm)100部、炭酸カルシウム(平均粒子径:40 nm)80部、 α アルミナ(平均粒子径:200 nm)5部をニトロセルロース樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネートに分散)を塗布した。所望の幅(8 mmまたは3.8 mm)にスリットし、スリット品の送り出し、巻き取り装置を持った装置に不織布と研磨テープが磁性面に押し当たるように取り付け、テープクリーニング装置で磁性層の表面のクリーニングを行い、テープ試料を得た。

【0112】得られたサンプルについて磁気特性(Hc、Br)、中心面平均表面粗さ(Ra)、出力とC/N、耐久性を前記と同様に評価した。得られた結果を表3に示す。

【0113】

【表3】

表3

番号	非磁性粉末			磁性層		層内平均長軸長 (μm)			テープ					
	上層		下層	厚さ (μm)	Ra (nm)	上層		下層	Hc (Oe)	Br (ガウス)	出力 (dB)	C/N (dB)	耐久性	
	表1 No	添加量 (部)	表1 No			強磁性金属粉	非磁性粉末	非磁性粉末					パス回数	ヘッド汚れ
実10	1	3	1	0.20	2.0	0.065	0.090	0.090	1960	3380	0.2	2.6	2000	○
実11	1	9	1	0.08	1.8	0.065	0.090	0.090	1880	3300	-0.4	3.4	2000	○
実12	1	9	1	0.30	2.0	0.065	0.090	0.090	1990	3240	0.0	2.7	2000	○
実13	1	9	1	0.88	2.2	0.065	0.090	0.090	1970	3160	0.5	1.8	2000	○
実14	1	18	1	0.20	2.1	0.064	0.090	0.090	2000	2900	-0.5	2.4	2000	○
実15	1	18	4	0.20	2.3	0.065	0.089	0.122	2000	2920	-0.5	1.9	2000	○
実16	1	18	8	0.20	2.3	0.064	0.089	0.093	1990	2940	-0.4	1.8	2000	○
比5	—	0	1	0.19	2.6	0.064	—	0.090	1950	3400	0.0	0.0	2000	△
比6	—	0	5	0.21	2.9	0.064	—	0.210	1940	3410	-0.2	-0.6	2000	△

注) 実: 実施例、比: 比較例、比較例5の出力、C/Nを0 dBとする

本発明の範囲の層内平均長軸長を有する各々の非磁性粉末と強磁性金属粉末とを本発明の混合範囲内で使用することで、出力の低下を抑え、かつ高いC/Nを得ることができた。実施例は、信号を繰り返し再生した時、出力低下が少なくいずれも2000パスをクリアし、繰り返

し耐久性が優れていた。また、実施例は、2000パス走行後のヘッド周辺の汚れはなく、良好であった。

【0114】磁性層の厚みは厚くなるほど出力は高くなるが、C/Nは低くなる傾向にあり、C/Nを必要とするシステムには磁性層を薄くした方が好ましいことがわ

かる。また、下層の非磁性粉末は層内平均長軸長が短い方が、好ましいことがわかる。

【0115】

【発明の効果】本発明は非磁性層およびその非磁性層の上に設けられる磁性層に含まれる非磁性粉末の形状・サイズ・量および磁性層に含まれる強磁性金属粉末の組成

および形状・サイズを特定したことにより極めて薄い磁性層の表面性を良好に維持し、出力の低下を抑え低ノイズ化を図ることができる。本発明は、特にC/Nが優れ、かつ走行耐久性に優れた塗布型磁気記録媒体を提供することができる。